

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁵: (11) Numéro de publication internationale: WO 93/22251
C03C 13/06. 3/097 A1 (43) Date de publication internationale: 11 novembre 1993 (11.11.93)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT-FR93-00193 (24) Mandataire: BRETON, Jean-Claude; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aulnay-sous-Bois (FR).
(22) Date de dépôt international: 22 avril 1993 (22.04.93)

(30) Données relatives à la priorité:
92 04982 23 avril 1992 (23.04.92) FR

(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, SK, US. brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ISOVER SAINT-GOBAIN (FR/FR); 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.*

(72) Inventeurs: et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HOLSTEIN, Wolfgang [DE/DE]; Herderstr. 2, D-6313 Homberg (DE). LOHE, Peter [DE/DE]; Ritterstrasse 5, D-6704 Mutterstadt (DE). SCHWAB, Wolfgang [DE/DE]; Schönauer Strasse 25, D-6831 Plankstadt (DE). De MERINGO, Alain [FR/FR]; 9, rue Perdonnet, F-75010 Paris (FR). THELOHAN, Sylvie [FR/FR]; 10, rue Andre-Laurent, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).

(54) Title: MINERAL FIBRES CAPABLE OF DISSOLVING IN A PHYSIOLOGICAL MEDIUM

(54) Titre: FIBRES MINERALES SUSCEPTIBLES DE SE DISSOUDRE EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE

(57) Abstract

The present invention relates to compositions of mineral fibres capable of being dissolved in a physiological medium. The compositions of said fibres comprise the following constituents, in the weight proportions defined hereafter: SiO₂ 48 - 67 %; Al₂O₃ 0 - 8 %; Fe₂O₃ 0 - 12 % (total iron expressed in this form); CaO 16 - 35 %; MgO 1 - 16 %; Na₂O + K₂O 0 - 6.5 %; P₂O₅ 0 - 5 %; considering that these compositions are also defined by the fact that the contents of said constituents respect the following relationships: Na₂O + P₂O₅ ≥ 2 %; Fe₂O₃ + Al₂O₃ ≤ 12 %; CaO + MgO + Fe₂O₃ ≥ 23 %.

(57) Abrégé

La présente invention concerne des compositions de fibres minérales susceptibles de se dissoudre au contact d'un milieu physiologique. Les compositions de ces fibres comprennent les constituants suivants, selon les proportions pondérales définies ci-après: SiO₂ 48 à 67 %. Al₂O₃ 0 à 8 %. Fe₂O₃ 0 à 12 % (fer total exprimé sous cette forme). CaO 16 à 35 %. MgO 1 à 16 %. Na₂O + K₂O 0 à 6.5 %. P₂O₅ 0 à 5 %. en considérant que ces compositions sont également définies par le fait que les teneurs de ces constituants respectent les relations suivantes: Na₂O + P₂O₅ ≥ 2 %. Fe₂O₃ + Al₂O₃ ≤ 12 %. CaO + MgO + Fe₂O₃ ≥ 23 %.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|-----|---|----|-----------------------|
| AT | Autriche | FR | France | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Banbade | GB | Royaume-Uni | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | GN | Guinée | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | PT | Portugal |
| BR | Brésil | IT | Italie | RO | Roumanie |
| CA | Canada | JP | Japan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République Centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SK | République slovaque |
| CI | Côte d'Ivoire | L.I | Lichtenstein | SN | Sénégal |
| CM | Cameroon | LK | Sri Lanka | SU | Union soviétique |
| CS | Tchécoslovaquie | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Allemagne | MD | Madagascar | UA | Ukraine |
| DK | Danemark | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| ES | Espagne | MN | Mongolie | VN | Viet Nam |
| FI | Finlande | | | | |

5

FIBRES MINERALES SUSCEPTIBLES DE SE DISSOUDRE

10

EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE

15

La présente invention concerne le domaine des fibres minérales ; elle vise plus précisément des fibres minérales dont la composition est telle qu'elles se dégradent dès qu'elles sont en contact d'un milieu physiologique.

20

L'isolation thermique et acoustique des bâtiments est souvent réalisée à partir de produits constitués pour l'essentiel de laine minérale, telle que la laine de roche. La configuration particulière des lieux à isoler conduit souvent les personnes chargées de la pose de ces produits à les découper sur place. Cette opération provoque la rupture des fibres et, éventuellement, la dispersion de certaines d'entre elles dans l'atmosphère. Il s'ensuit que, parfois, une fibre peut être inhalée accidentellement.

25

Les utilisateurs sont sensibilisés à ce risque et il est souhaitable de leur proposer des produits fibreux de substitution qui, tout en présentant les propriétés d'isolation requises, sont facilement dissous par un tissu vivant. Cette aptitude à la dissolution dans un organisme humain est généralement appréciée en mesurant la vitesse de dissolution des fibres dans une solution qui simule un fluide extracellulaire.

30

La présente invention a pour objet des fibres minérales qui se dissolvent rapidement dans une telle solution, tout

- 2 -

en conservant une bonne tenue mécanique lorsqu'elles sont soumises à la chaleur.

5 Ce but est atteint grâce à des fibres dont la composition comprend les constituants ci-après, dont la teneur est exprimée en pourcentage pondéral, selon les limitations définies comme suit :

| | | | |
|----|--|---------|----------------------|
| | · SiO ₂ | 48 à 67 | % |
| | · Al ₂ O ₃ | 0 à 8 | % |
| | · Fe ₂ O ₃ | 0 à 12 | % (fer total exprimé |
| 10 | · CaO | 16 à 35 | sous cette forme) |
| | · MgO | 1 à 16 | % |
| | · Na ₂ O + K ₂ O | 0 à 6,5 | % |
| | · P ₂ O ₅ | 0 à 5 | % |

en considérant que ces compositions sont également définies 15 par le fait que les teneurs de ces constituants respectent les relations suivantes :

| | | |
|---|------|---|
| · Na ₂ O + P ₂ O ₅ | ≥ 2 | % |
| · Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | ≤ 12 | % |
| · CaO + MgO + Fe ₂ O ₃ | ≥ 23 | % |

20 D'après la présente invention, la présence d'oxydes alcalins, en particulier de Na₂O, et/ou la présence de pentoxyde de phosphore dans la composition des fibres minérales définies précédemment, permet d'augmenter leur vitesse de dissolution dans une solution simulant un fluide extracellulaire.

25 Par ailleurs, une teneur trop élevée en oxydes alcalins, notamment en Na₂O, est préjudiciable à une bonne tenue mécanique des fibres minérales selon l'invention lorsqu'elles sont soumises à la chaleur.

30 Pour ces raisons les fibres minérales contiennent au moins 2 % en poids de Na₂O et/ou de pentoxyde de phosphore, la somme des oxydes alcalins n'excédant pas 6,5 % en poids. Dans des limites préférées, la somme des oxydes alcalins est comprise entre 1 et 6 %.

35 La silice est un constituant qui diminue la vitesse de dissolution des fibres. Lorsque sa teneur pondérale est élevée, il est nécessaire de contrebalancer cet effet négatif en augmentant les constituants qui favorisent la dissolution des fibres, comme par exemple Na₂O, en diminuant

- 3 -

la teneur en alumine et ou en introduisant dans la composition du pentoxyde de phosphore. Cette augmentation a cependant une limite comme évoqué précédemment. Pour cette raison, la teneur en SiO₂ ne doit pas excéder 67 %.

5 Les oxydes de fer, exprimés sous la seule forme Fe₂O₃, ainsi que l'alumine jouent un rôle à l'égard de la vitesse de dissolution. Un excès de l'un et/ou de l'autre diminue la vitesse de dissolution des fibres. Une vitesse de dissolution importante peut être conservée lorsque la somme des 10 teneurs de ces deux oxydes demeure inférieure à 12 %, sous réserve que la teneur en alumine n'excède pas 8 %.

Bien que Al₂O₃ et les oxydes de fer ne soient pas indispensables dans les fibres selon l'invention, leur 15 présence dans leur composition améliore leur tenue mécanique, conjointement avec l'addition d'oxydes alcalino-terreux.

Ainsi les fibres minérales selon l'invention présentent une bonne tenue mécanique lorsqu'elles sont soumises à la chaleur grâce, en particulier, au fait que leur composition 20 comprend de la chaux, de la magnésie et des oxydes de fer dans des proportions telles que la somme des teneurs de ces oxydes excède 23 % et, de préférence, 25 %.

Avantageusement les fibres selon l'invention comprennent les constituants ci-après selon les proportions 25 pondérales suivantes :

| | | |
|----|--|-----------|
| | · SiO ₂ | 50 à 66 % |
| | · Al ₂ O ₃ | 0 à 7 % |
| | · Fe ₂ O ₃ | 0 à 11 % |
| | · CaO | 16 à 35 % |
| 30 | · MgO | 3 à 16 % |
| | · Na ₂ O + K ₂ O | 1 à 6 % |
| | · P ₂ O ₅ | 0 à 5 % |

avec CaO + MgO + Fe₂O₃ > 25 %

D'une manière générale les fibres selon l'invention les 35 plus avantageuses, qui répondent à l'une quelconque des définitions précédentes, comprennent moins de 4 % de Al₂O₃.

Lorsque la teneur en Fe₂O₃ des fibres selon l'invention est égale ou supérieure à 7 %, leur teneur en Al₂O₃ est de préférence égale ou inférieure à 1 %.

- 4 -

Lorsque la teneur en Fe_2O_3 des fibres selon l'invention est égale ou supérieure à 7 %, leur teneur en P_2O_5 est de préférence supérieure à 1 %.

Les avantages des fibres selon l'invention seront mieux 5 apprécier dans la description détaillée suivante, illustrée de quelques exemples.

Les tableaux en annexe rassemblent différentes compositions de fibres minérales correspondant à la définition de l'invention ainsi qu'une composition donnée à titre d'éléments de comparaison. 10

Les fibres correspondant aux compositions figurant dans le tableau n° 1 ont été obtenues à partir d'un dispositif d'étirage par fluide, du type de ceux décrits dans les brevets US-A-3.532.479 et US-A-4.961.695.

15 La répartition des diamètres des fibres testées, correspondant aux exemples No. 1 à 8, est telle que 50 % d'entre elles présentent un diamètre inférieur respectivement à $2,2 \mu m$ - $2,5 \mu m$ - $3,1 \mu m$ - $3,7 \mu m$ - $3,5 \mu m$ - $3,4 \mu m$ - $3,7 \mu m$.

20 L'aptitude de ces fibres à être dissoutes dans un milieu physiologique a été mesurée dans les conditions expérimentales suivantes : deux cents milligrammes de fibres sont placées entre deux disques perforés, séparés par une bague circulaire. Ces deux disques, d'un diamètre de 4,3 centimètres, sont recouverts d'un filtre en polycarbonate. 25 Cet ensemble constitue une cellule de mesure à travers laquelle circule une solution simulant un fluide extracellulaire dont le débit est réglé par une pompe péristaltique. Ce débit est de 40 millilitres par jour, la durée du test étant de 42 jours. La cellule et le flacon contenant la 30 solution d'attaque sont maintenus à $37^\circ C$. Après avoir traversé la cellule, la solution d'attaque est recueillie dans des bouteilles pour être analysée ultérieurement.

Par analyse, on mesure la quantité de silice passée en 35 solution ; le poids de silice dissoute rapporté au poids de silice initialement présente dans la fibre donne un résultat en pourcent, qui est un bon indicateur de la capacité de la fibre testée à se dégrader en milieu physiologique.

La solution d'attaque choisie a la composition où la

WO 93/22251

- 5 -

teneur de chaque constituant est exprimée en g/l :

| | | |
|----|--|-------|
| | | 0,212 |
| | MgCl ₂ .6H ₂ O | 6,415 |
| | NaCl | 0,148 |
| | Na ₂ HPO ₄ | 0,179 |
| 5 | Na ₂ SO ₄ .2H ₂ O | 0,318 |
| | CaCl ₂ .4H ₂ O | 2,703 |
| | NaHCO ₃ | 0,180 |
| | (Na ₂ tartrate).2H ₂ O | 0,186 |
| 10 | (Na ₃ citrate).5,5H ₂ O | 0,175 |
| | Na lactate | 0,172 |
| | Na pyruvate | 0,118 |
| | Glycine | |

Par ailleurs, la tenue mécanique des fibres testées lorsqu'elles sont soumises à la chaleur a été mesurée dans les conditions suivantes : un échantillon cubique de fibres, qui présente une densité d'environ 100 kg/m³, est placé dans un four tubulaire dont la montée en température, programmée est de 5 degrés centigrades par minute. L'affaissement de l'échantillon est mesurée par visée optique. La température à laquelle le bloc présente un affaissement de 10 % a été retenue comme élément d'appréciation de la tenue mécanique des fibres testées. Les différents résultats concernant la dissolution des fibres testées et leur tenue mécanique sont exposés respectivement dans les tableaux n° 2 et 3.

25 La composition servant d'élément de comparaison correspond à l'exemple No. 1. Il s'agit d'une composition de basalte classique, dans laquelle les teneurs en oxydes de fer et en alumine sont élevées.

30 La composition correspondant à l'exemple No. 2 illustre les fibres selon l'invention pour lesquelles la forte teneur en silice est compensée par l'addition de Na₂O. Si la vitesse de dissolution des fibres correspondantes est importante, leur tenue mécanique demeure inférieure à celle du basalte.

35 Par rapport à la précédente, les fibres dont la composition correspond à l'exemple No. 3 présentent une tenue mécanique légèrement améliorée, mais une vitesse de dissolution un peu plus faible due vraisemblablement à la teneur en oxydes de fer. Cette diminution de la vitesse de

- 6 -

dissolution est très largement compensée par l'introduction de P_2O_5 comme le montre l'exemple No. 4. Cette vitesse de dissolution peut être encore fortement augmentée, en maintenant, voire même en améliorant sa tenue en température comme le montre l'exemple No. 5.

Parmi les fibres répondant à la définition générale de l'invention exposée précédemment, celles qui présentent un bon compromis entre les vitesses de dissolution et les tenues mécaniques les plus élevées sont celles dont la teneur en SiO_2 est comprise entre 52 et 62 %, la teneur en magnésie étant au moins égale à 3 % et la teneur en oxydes alcalins comprise entre 1 et 5 %.

Les fibres selon l'invention dont la teneur en CaO , MgO et Fe_2O_3 est telle que la somme de ces constituants est égale ou supérieure à 32 %, présentent une température correspondant à un affaissement de 10 % au moins égale à celle du basalte.

Les compositions de ces fibres sont illustrées par les exemples No. 5 à 6.

Le tableau N° 4 rassemble d'autres compositions correspondant à l'invention. L'aptitude de ces verres à être dissous dans un milieu physiologique a été mesurée par l'intermédiaire d'un test réalisé sur du verre broyé mécaniquement dans les conditions suivantes :

* les grains de verre obtenus par broyage sont tamisés et la fraction granulométrique comprise entre 355 et 400 micromètres est retenue pour le test. Les grains ainsi sélectionnés sont lavés à l'alcool et séchés dans une étuve. Un gramme de cette poudre de verre est placé dans la cellule identique à celle décrite précédemment,

* la solution utilisée est légèrement différente de la précédente quant aux teneurs en $NaCl$ et en $CaCl_2$, qui sont respectivement de 6,6 et 0,022 g/l. Elle comprend de surcroit 1,08 g/l de formaldehyde,

* le débit de cette solution est de 300 millilitres par jour et la durée du test est de deux semaines avec des mesures intermédiaires de un jour et une semaine.

Dans le tableau N° 4 l'exemple N° 1 qui sert de référence est identique à celui figurant dans le tableau N° 1.

- 7 -

Au bout d'un jour, l'attaque sur les verres N° 9 à 11 est beaucoup plus élevée que sur le verre de référence, mais l'influence de la composition ne se dégage pas à un stade aussi précoce de l'attaque.

5 Il n'en est plus de même au bout d'une semaine. L'augmentation de la teneur en Fe₂O₃ est vraisemblablement à l'origine de la diminution de la quantité de silice dissoute, mais de façon surprenante cette diminution est relativement faible. Avec une teneur de 10 % de Fe₂O₃ le 10 verre exemple N° 11 est encore environ dix fois plus soluble que le verre de référence.

15 Les verres N° 12 et 13 montrent que l'introduction de P₂O₅ et la suppression quasi-totale de Al₂O₃ permettent d'atteindre des vitesses de dissolution élevées malgré la teneur élevée en Fe₂O₃ et l'absence d'oxydes alcalins.

15 Les verres N° 15 à 18 illustrent des variantes intermédiaires relativement aux teneurs en Fe₂O₃ et Al₂O₃, mais avec des oxydes alcalins.

20 Le verre N° 14 illustre les compositions sans oxyde de fer et qui présente une vitesse de dissolution élevée malgré une teneur importante en Al₂O₃.

25 Parmi les fibres de l'invention répondant à la définition générale de l'invention, une catégorie de compositions préférées, correspond à celles définies par une teneur en pentoxyde de phosphore compris entre 1 et 4 %.

Les verres selon l'invention peuvent être transformés en fibres à partir de dispositifs de centrifugation externe connus, comme ceux décrits par exemple dans les brevets US-A-2.663.051, EP-A-0.167.508 ou FR-A-2.609.708.

30 Les fibres ainsi obtenues permettent d'obtenir des produits fibreux d'excellente qualité aptes à de nombreuses applications. Ainsi par exemple, les fibres selon l'invention sont avantageusement utilisées sous la forme de panneaux géométriquement bien définis, rigidifiés par un liant polymérisé, ou sous la forme de produits tubulaires destinés à isoler les canalisations. Les fibres selon l'invention peuvent être utilisées également sous forme de matelas cousus sur du carton ou du grillage métallique, sous forme de bourrelet, ou même en vrac par remplissage.

TABLEAU N°1
(compositions en pourcentages pondéraux)

| Constituants | ex n°1 | ex n°2 | ex n°3 | ex n°4 | ex n°5 | ex n°6 | ex n°7 | ex n°8 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 46,5 | 64,5 | 61,4 | 58,1 | 60,7 | 61,3 | 51,2 | 55,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,5 | 0,43 | 6,1 | 7 | 1 | 1 | 4,5 | 3 |
| Al ₂ O ₃ | 13,4 | 0,77 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 3,5 | 3 |
| CaO | 10,6 | 19,4 | 18,6 | 18,4 | 28,1 | 20,85 | 26 | 29,6 |
| MgO | 9,4 | 8,5 | 8,8 | 9 | 6,4 | 14,6 | 11 | 6,5 |
| Na ₂ O | 3,1 | 6 | 4,5 | 4,5 | 1,2 | 0,05 | 0,3 | 1,1 |
| K ₂ O | 1,4 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,55 | 0,06 | 0,4 | 0,6 |
| P ₂ O ₅ | 0,43 | 0,15 | 0,1 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,8 | 0,1 |
| TiO ₂ | 2,65 | 0,1 | 0,05 | 0,1 | 0,12 | 0,13 | 0,2 | 0,5 |

TABLEAU N°2
(Quantité de SiO₂ dissoute en pourcents)

| Temps d'attaque | ex n°1 | ex n°2 | ex n°3 | ex n°4 | ex n°5 | ex n°6 | ex n°7 | ex n°8 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 42 jours | 3,5 | 27 | 21,9 | 33,8 | 43,2 | 36,5 | 24,3 | 14,2 |

TABLEAU N°3
(Température correspondant à un affaissement de 10%)

| | ex n°1 | ex n°2 | ex n°3 | ex n°4 | ex n°5 | ex n°6 | ex n°7 | ex n°8 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Température en °C | 720 | 680 | 690 | 690 | 730 | 750 | - | - |

TABLEAU N°4
(compositions en pourcentages pondéraux)

| Constituants | ex n°1 | ex n°9 | ex n°10 | ex n°11 | ex n°12 | ex n°13 | ex n°14 | ex n°15 | ex n°16 | ex n°17 | ex n°18 |
|--------------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| SiO ₂ | 46,5 | 61,4 | 59,4 | 57,3 | 53,8 | 50,2 | 61,0 | 61,3 | 59,9 | 60,2 | 60,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,5 | 6,1 | 8,0 | 10,0 | 8,0 | 11,8 | 0,1 | 5,0 | 8,1 | 1,9 | 1 |
| Al ₂ O ₃ | 13,4 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 6,5 | 3,9 | 3,9 | 6,4 | 6,4 |
| CaO | 10,6 | 18,6 | 18,6 | 18,3 | 24,9 | 25,0 | 21 | 18,0 | 16,8 | 20,2 | 20,4 |
| MgO | 9,4 | 8,8 | 9,1 | 9,3 | 10,0 | 9,8 | 4,0 | 3,8 | 3,2 | 3,9 | 4 |
| Na ₂ O | 3,1 | 4,5 | 4,3 | 4,5 | 0,02 | 0,02 | 4,9 | 4,8 | 4,9 | 2,4 | 2,8 |
| K ₂ O | 1,4 | 0,2 | 0,15 | 0,2 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 1,6 | 1,9 |
| P ₂ O ₅ | 0,43 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 3,0 | 3,0 | 2,4 | 3,0 | 3,0 | 2,9 | 2,8 |
| TiO ₂ | 2,65 | 0,05 | 0,1 | 0,12 | 0,14 | 0,14 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 0,1 |

TABLEAU N°5
 (Quantité de SiO₂ dissoute en pourcents)

| Temps d'attaque | ex n°1 | ex n°9 | ex n°10 | ex n°11 | ex n°12 | ex n°13 | ex n°14 | ex n°15 | ex n°16 | ex n°17 | ex n°18 |
|-----------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 jour | 0,015 | 0,068 | 0,098 | 0,075 | 0,246 | 0,121 | 0,218 | 0,083 | - | - | - |
| 1 semaine | 0,065 | 0,84 | 0,72 | 0,62 | 1,63 | 0,96 | 2,55 | 1,04 | 0,77 | 0,99 | 1,52 |
| 2 semaines | <0,1 | | | | | 5,43 | 2,01 | - | - | - | - |

- 11 -

REVENDICATIONS

1. Fibre minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

| | | | |
|----|--|---------|---|
| | . SiO ₂ | 48 à 67 | % |
| 5 | . Al ₂ O ₃ | 0 à 8 | % |
| | . Fe ₂ O ₃ | 0 à 12 | % |
| | (fer total) | | |
| | . CaO | 16 à 35 | % |
| | . MgO | 1 à 16 | % |
| 10 | . Na ₂ O + K ₂ O | 0 à 6,5 | % |
| | . P ₂ O ₅ | 0 à 5 | % |

en considérant que ces compositions sont également définies par le fait que les teneurs de ces constituants respectent les relations suivantes :

| | | | |
|----|---|------|---|
| 15 | . Na ₂ O + P ₂ O ₅ | ≥ 2 | % |
| | . Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | ≤ 12 | % |
| | . CaO + MgO + Fe ₂ O ₃ | ≥ 23 | % |

2. Fibre minérale selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après selon les proportions pondérales suivantes :

| | | | |
|--|----------------------------------|---------|---|
| | . SiO ₂ | 50 à 66 | % |
| | . Al ₂ O ₃ | 0 à 7 | % |
| | . Fe ₂ O ₃ | 0 à 11 | % |
| | (fer total) | | |

| | | | |
|----|--|---------|---|
| 25 | . CaO | 16 à 35 | % |
| | . MgO | 3 à 16 | % |
| | . Na ₂ O + K ₂ O | 1 à 6 | % |
| | . P ₂ O ₅ | 0 à 5 | % |

avec CaO + MgO + Fe₂O₃ > 25 %

30 3. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que leur teneur en Al₂O₃ est inférieure à 4 %.

35 4. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur en Al₂O₃ est égale ou inférieure à 1% lorsque sa teneur en Fe₂O₃ est égale ou supérieure à 7%.

5. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de la chaux, de la magnésie et des oxydes de fer dans des teneurs

- 12 -

telles que la somme des teneurs de ces constituants est supérieure à 32 %.

6. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur en pentoxyde de phosphore est comprise entre 1 et 4 %.

7. Produit destiné à l'isolation thermique et/ou acoustique constitué de fibres minérales, caractérisé en ce que lesdites fibres présentent une composition chimique telle que définie par l'une quelconque des revendications précédentes.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 93/00393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. ⁵ C03C13/06; C03C3/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. ⁵ C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X | WO, A, 9 209 536 (PAROC OY AB) 11 June 1992 | 1-3,5-7 |
| P, A | see page 4, line 15 - line 36; claims | 4 |
| X | WO, A, 9 002 713 (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 22 March 1990 | 1-2,5 |
| A | see claims | 3-4,6-7 |
| X | GB, A, 2 220 654 (GLASS INC) 17 January 1990 | 1-2,5 |
| A | see claim 1 | 3-4,6-7 |
| X | FR, A, 2 662 687 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 6 December 1991 | 1 |
| A | see claims | 2-7 |
| | --- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 1993 (13.08.93)

Date of mailing of the international search report

7 September 1993 (07.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Faximile No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00393

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | <p>CHEMICAL ABSTRACTS; Vol. 92, No. 24, 16 June 1980. Columbus, Ohio, US; abstract No. 202476v, page 259; column L; see abstract & FI.A. 56 820 (PARAISTEN KALKKI OY-PARGAS KALK AB) 31 December 1979</p> <p>---</p> | 1-7 |
| A | <p>EP, A,0 459 897 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 4 December 1991 see claims</p> <p>-----</p> | 1-7 |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9300393
SA 73174

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/08/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---------------------|---|---|--|
| WO-A-9209536 | 11-06-92 | AU-A- | 8908791 | 25-06-92 |
| WO-A-9002713 | 22-03-90 | EP-A- | 0454674 | 06-11-91 |
| GB-A-2220654 | 17-01-90 | None | | |
| FR-A-2662687 | 06-12-91 | None | | |
| EP-A-0459897 | 04-12-91 | FR-A- AU-A- CA-A- CN-A- JP-A- | 2662688 7731891 2043699 1059135 4228455 | 06-12-91 05-12-91 02-12-91 04-03-92 18-08-92 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE PCT/FR 93/00393

Demande internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs systèmes de classification sont applicables, les indiquer tous) ¹

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB
CIB 5 C03C13/06; **C03C3/097**

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentations nationale consultée⁴

| Systeme de classification | Symboles de classification |
|---|----------------------------|
| CIB 5 | C03C |
| Documentation consultée autre que la documentation nationale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté | |

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS¹⁰

| Catégorie ¹¹ | Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire ¹² des passages pertinents | No. des revendications visées ¹³ |
|-------------------------|--|---|
| P,X | WO,A,9 209 536 (PAROC OY AB) 11 Juin 1992 | 1-3,5-7 |
| P,A | voir page 4, ligne 15 - ligne 36; revendications --- | 4 |
| X | WO,A,9 002 713 (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 22 Mars 1990 | 1-2,5 |
| A | voir revendications --- | 3-4,6-7 |
| X | GB,A,2 220 654 (GLASS INC) 17 Janvier 1990 | 1-2,5 |
| A | voir revendication 1 --- | 3-4,6-7 |
| X | FR,A,2 662 687 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 6 Décembre 1991 | 1 |
| A | voir revendications --- | 2-7 |
| | | -/- |

¹¹ Catégories spéciales de documents cités¹¹

- ¹² "A" document détaillant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- ¹³ "T" document antérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinente, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- ¹⁴ "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- ¹⁵ "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- ¹⁶ "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 AOUT 1993

Date d'émission du présent rapport de recherche internationale

07.08.93

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUR PEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

KUEHNE H.C.

| III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴ | | (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE) |
|--|--|---|
| Categorie ¹⁵ | Identification des documents cités ¹⁶ avec indications, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷ | No. des revendications visées ¹⁸ |
| A | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 24, 16 Juin 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 202476v, page 259 ; colonne L ; voir abrégé & FI,A,56 820 (PARAISTEN KALKKI OY-PARGAS KALK AB) 31 Décembre 1979</p> <p>---</p> | 1-7 |
| A | <p>EP,A,0 459 897 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 4 Décembre 1991 voir revendications</p> <p>-----</p> | 1-7 |

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9300393
SA 73174

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

13/08/93

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|---|------------------------|---|---------|------------------------|
| WO-A-9209536 | 11-06-92 | AU-A- | 8908791 | 25-06-92 |
| WO-A-9002713 | 22-03-90 | EP-A- | 0454674 | 06-11-91 |
| GB-A-2220654 | 17-01-90 | Aucun | | |
| FR-A-2662687 | 06-12-91 | Aucun | | |
| EP-A-0459897 | 04-12-91 | FR-A- | 2662688 | 06-12-91 |
| | | AU-A- | 7731891 | 05-12-91 |
| | | CA-A- | 2043699 | 02-12-91 |
| | | CN-A- | 1059135 | 04-03-92 |
| | | JP-A- | 4228455 | 18-08-92 |